

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003317738 A

(43) Date of publication of application: 07.11.03

(51) Int. Cl.
H01M 8/02
C04B 35/48
C04B 35/50
H01M 8/12

(21) Application number: 2002118392

(22) Date of filing: 19.04.02

(71) Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(72) Inventor
 TSUKUDA HIROSHI
 INOUE YOSHIKI
 KUDOME OSAO
 KAWAGUCHI YUTAKA
 HOJO TORU

(54) METHOD FOR MANUFACTURING FUEL CELL

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a fuel cell, capable of keeping the percentage of contraction by sintering within a proper range when manufacturing a cylindrical solid electrolyte fuel cell, securing the denseness for an electrolyte film and an inter-connector and enhancing a fuel utilization factor.

SOLUTION: Each of the electrolyte film and the inter-connector preferably satisfies at least one or two of conditions (a)-(c). (a) It contains a coarse particle and a fine particle having mutually different particle diameters, and 0-50% of the coarse particle is added to the fine particle. (b) The ratio (R/r) of the particle diameter (R) of the coarse particle to the particle diameter (r) of the fine particle is $4 \leq (R/r) \leq 30$. (c) The particle diameter (r) of the fine particle is $0.1 \leq r \leq 1$. When the conditions (a)-(c) are all satisfied, its relative density becomes 92-98%, and its percentage of contraction by sintering becomes 8-17%.

例	粗粒子径 (μm)	細粒子径 (μm)	粗粒子含有率 (%)	相対密度 (%)	焼結収縮率 (%)
1	1.0	0.1	50	95	10
2	1.0	0.1	25	93	12
3	1.0	0.1	10	92	15
4	1.0	0.1	5	91	17
5	1.0	0.1	0	90	18
6	1.0	0.1	50	96	9
7	1.0	0.1	25	94	11
8	1.0	0.1	10	93	14
9	1.0	0.1	5	92	16
10	1.0	0.1	0	91	18
11	1.0	0.1	50	97	8
12	1.0	0.1	25	95	10
13	1.0	0.1	10	94	13
14	1.0	0.1	5	93	15
15	1.0	0.1	0	92	17
16	1.0	0.1	50	98	7
17	1.0	0.1	25	96	9
18	1.0	0.1	10	95	12
19	1.0	0.1	5	94	14
20	1.0	0.1	0	93	16

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-317738

(P2003-317738A)

(43) 公開日 平成15年11月7日 (2003.11.7)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

テームコード^{*} (参考)

E 4 G 0 3 1

K 5 H 0 2 6

Y

B

C 0 4 B 35/48

35/50

C 0 4 B 35/48

35/50

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-118392(P2002-118392)

(22) 出願日

平成14年4月19日 (2002.4.19)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(72) 発明者 佃 洋

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 井上 好章

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(74) 代理人 100102864

弁理士 工藤 実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 円筒型固体電解質型燃料電池の製造時の焼結による収縮率を適正な範囲内に抑え、電解質膜とインターコネクタに対する緻密性を確保し、かつ燃料利用率を向上させる燃料電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 前記電解質膜、及び前記インターコネクタの各々は、(a)～(c)の条件のうち、少なくとも1～2個を満たしていることが望ましい。(a) 互いに粒子径の異なる粗粒と微粒を含み、微粒に対して粗粒を10～50%添加する。(b) 粗粒の粒径(R)と微粒の粒径(r)との比(R/r)は、 $4 \leq (R/r) \leq 30$ である。(c) 微粒の粒径(r)は、 $0.1 \leq r \leq 1$ である。(a)～(c)の条件が全て成立するとき、相対密度は92～98%、焼結による収縮率は、8～17%となる。

5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g	5h	5i	5k
インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子	インターニークエ タ素子
材料系	材料系	材料系	材料系	材料系	材料系	材料系	材料系	材料系	材料系
粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)	粗粒の粒径 (μm)
19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
10	10	10	10	10	10				

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (S1) 基体管を形成するステップと、
(S3、S4、S5) 前記基体管上に燃料極、電解質膜、空気極を形成するステップとを具備し、
前記電解質膜の材料は、第 1 粒子と第 2 粒子とを含み、
前記第 1 粒子の含有率は、10～50 vol %である燃料電池の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、
前記第 1 粒子の粒子径 (r_1) と、前記第 2 粒子の粒子径 (r_2) との比は、 $4 \leq (r_1 / r_2) \leq 30$ である燃料電池の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 において、
前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、
前記基体管上に燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を形成するステップと、
前記形成された燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を焼結して、前記基体管上に燃料極、電解質膜、空気極を形成するステップを含み、
前記形成された電解質膜の相対密度は、92～98%である燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、
前記電解質膜用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である燃料電池の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 もしくは 3 において、
前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、
前記基体管上にインターコネクタ用材料膜を形成するステップを含む燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 において、
前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、
前記形成されたインターコネクタ用材料膜を焼結して、
前記基体管上にインターコネクタを形成するステップを含み、
前記形成されたインターコネクタの相対密度は、92～98%である燃料電池の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 において、
前記インターコネクタ用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である燃料電池の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 において、
前記インターコネクタの材料は、第 3 粒子と第 4 粒子とを含み、
前記第 3 粒子の含有率は、10～50 vol %である燃料電池の製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 において、
前記第 3 粒子の粒子径 (r_3) と、前記第 4 粒子の粒子径 (r_4) との比は、 $4 \leq (r_3 / r_4) \leq 30$ である燃料電池の製造方法。

【請求項 10】 (S1) 基体管を形成するステップと、
(S3、S4、S5) 前記基体管上に燃料極、電解質膜、空気極を形成するステップとを具備し、

前記電解質膜の材料は、第 1 粒子と第 2 粒子とを含み、
前記第 1 粒子の粒子径 (r_1) と、前記第 2 粒子の粒子径 (r_2) との比は、 $4 \leq (r_1 / r_2) \leq 30$ である燃料電池の製造方法。

【請求項 11】 請求項 10 において、
前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、前記基体管上に燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を形成するステップと、
前記形成された燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を焼結して、前記基体管上に燃料極、電解質膜、空気極を形成するステップとを含み、
前記形成された電解質膜の相対密度は、92～98%である燃料電池の製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 において、
前記電解質膜用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である燃料電池の製造方法。

【請求項 13】 請求項 10 もしくは 11 において、
前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、
前記基体管上にインターコネクタ用材料膜を形成するステップを含む燃料電池の製造方法。

【請求項 14】 請求項 10、11、13 のいずれか一項において、

前記 (S3、S4、S5) 形成するステップは、
前記形成されたインターコネクタ用材料膜を焼結して、
インターコネクタを形成するステップを含み、
前記形成されたインターコネクタの相対密度は、92～98%である燃料電池の製造方法。

【請求項 15】 請求項 13 もしくは 14 において、
前記インターコネクタ用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である燃料電池の製造方法。

【請求項 16】 請求項 14 において、
前記インターコネクタの材料は、第 3 粒子と第 4 粒子とを含み、

前記第 3 粒子の粒子径 (r_3) と、前記第 4 粒子の粒子径 (r_4) との比は、 $4 \leq (r_3 / r_4) \leq 30$ である燃料電池の製造方法。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の燃料電池の製造方法を用いて製造された燃料電池。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の燃料電池の製造方法を用いて製造された円筒横縞型の固体電解質型燃料電池。

【請求項 19】 請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の燃料電池の製造方法を用いて製造された円筒縦縞型の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池の製造方法に関し、特に、燃料電池を製造するときに用いる材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ランタンクロマイト緻密薄膜の形成方法に関する技術が、特開平9-263961号に記載されている。

【0003】多孔質セラミック基体上にランタンクロマイトからなる緻密薄膜を形成する方法は、第1工程～第5工程の計5個の工程を含んでいる。第1工程は、粉碎・分級により、平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ のランタンクロマイト粉末（粗粉）、及び平均粒径 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ のランタンクロマイト粉末（微粉）を準備する工程である。第2工程は、得られた粉末を、粗粉：微粉比（wt%） $90:10\sim 50:50$ の割合で混合する工程である。

【0004】第3工程は、混合した粉末をバインダー・溶媒等と混合してスラリーを得る工程である。第4工程は、多孔質セラミック基体上に、該スラリーを用いてランタンクロマイト膜を成膜する工程である。第5工程は、成膜されたランタンクロマイト膜を焼結する工程である。

【0005】上記ランタンクロマイトの化学組成は、 $\text{La}(1-x)\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ であり、焼結温度は、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ である。多孔質セラミック基体は、固体高分子型燃料電池の空気電極であり、ランタンクロマイト緻密薄膜は、インターコネクタである。また、多孔質セラミック基体は、ランタンマンガンナイトから構成され、その平均孔径は $0.05\sim 10\mu\text{m}$ である。

【0006】次に、本発明の燃料電池の製造方法10aに係る従来の技術について説明する。本発明において主に対象とする燃料電池10は、固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と記す）である。SOFCは、円筒型SOFCと平板型SOFCに分類され、円筒型SOFCは、更にその構造の違いから横縞型と縦縞型に分類される。

【0007】円筒型SOFCの製造において、横縞型と縦縞型のいずれの場合でも、まず、基体管上に燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、インターコネクタ用材料膜、空気極用材料膜をスクリーン印刷法、ディッピング法等の方法を用いて成膜する。その後、一体焼結することにより、基体管上に燃料極、電解質膜、インターコネクタ、空気極の各素子を形成する方法が行われている。但し、円筒横縞型SOFCの製造においては、まず、空気極用材料膜を成膜せずに一体焼結して、その後、空気極用材料膜を成膜して焼結することにより、空気極を形成する場合もある。

【0008】各素子は、焼結により収縮し、収縮によって電解質膜、及びインターコネクタが緻密化される。緻密化により、燃料ガス、及び酸化剤ガスのガス透過を最小限に抑制することが可能となる。この緻密化の達成のためには、電解質膜、及びインターコネクタに対する相対密度を92%以上とすることが必要であり、その結果焼結による、各素子の形成された円筒型SOFCに対する収縮率は、 $18\sim 22\%$ の割合となる。

【0009】従って、燃料極、及び空気極に対する収縮率と、電解質膜、及びインターコネクタに対する収縮率とは同程度の割合になる。しかしながら、燃料極と空気極の各々に対する収縮率が $18\sim 22\%$ の割合となると、それらの極における燃料ガス、もしくは酸化剤ガスの拡散抵抗が非常に大きくなる。従って、結果的に、燃料電池反応の進行が阻害され、燃料ガス、酸化剤ガスの利用率（以下、「燃料利用率」と記す）の低下、及び発電における出力密度の低下を来す。

【0010】一方、平板型SOFCの製造においては、（1）電解質膜用材料膜（もしくはインターコネクタ用材料膜）を単独で成膜し、成膜した電解質膜用材料膜（もしくはインターコネクタ用材料膜）を焼結する場合がある。また、（2）空気極用材料膜、電解質膜用材料膜、インターコネクタ用材料膜、燃料極用材料膜を成膜して一体焼結する場合もある。（1）、（2）のいずれの場合においても、焼結時の収縮率が適正値より大きいと、焼結時の支持面の拘束などにより不均一な収縮が発生し、変形することがある。この変形は、焼結により形成された各素子間の接触面積の低下、及びシール性の低下の原因であり、結果的に発電における出力密度の低下、及び燃料利用率の低下をもたらす。

【0011】従って、従来は、焼結された平板型SOFCの変形箇所（もしくはその周辺）に錘をのせて熱処理することにより、矯正処理を行っていた。しかしながら、この矯正処理を行うことによる、製造コストの増大が問題となっていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、円筒型SOFCの焼結による収縮率を適正な範囲内に抑えることにより、電解質膜とインターコネクタに対する緻密性を確保することのできる燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、円筒型SOFCの焼結による収縮率を適正な範囲内に抑えることにより、燃料利用率を向上させることのできる燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0014】本発明の更に他の目的は、平板型SOFCの焼結による収縮率を最小限に抑えることにより、焼成後の矯正処理の必要性を少なくすることのできる燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0015】本発明の更に他の目的は、平板型SOFCの焼結による収縮率を最小限に抑えることにより、燃料利用率及び出力密度を向上させることのできる燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0016】本発明の更に他の目的は、上記の製造方法により製造された燃料電池を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】以下に、【発明の実施の形態】で使用される番号・符号を括弧付で用いて、課題

を解決するための手段を説明する。これらの符号は、

【特許請求の範囲】の記載と【発明の実施の形態】の記載との対応を明らかにするために付加されたものであるが、【特許請求の範囲】に記載されている発明の技術的範囲の解釈に用いてはならない。

【0018】本発明の燃料電池の製造方法(10a)は、基体管(11)を形成するステップ(S1)と、前記基体管(11)上に燃料極(20)、電解質膜(21)、空気極(22)を形成するステップ(S3、S4、S5)とを具備している。前記電解質膜(21)の材料は、第1粒子(AA)と第2粒子(BB)とを含み、前記第1粒子(AA)の含有率は、10～50vol%である。前記第1粒子の粒子径(r_1)と、前記第2粒子の粒子径(r_2)との比は、 $4 \leq (r_1/r_2) \leq 30$ である。前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記基体管(11)上に燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を形成するステップと、前記形成された燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を焼結して、前記基体管(11)上に前記燃料極(20)、前記電解質膜(21)、前記空気極(22)を形成するステップを含み、前記形成された電解質膜(21)の相対密度は、92～98%である。前記電解質膜用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である。

【0019】前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記基体管(11)上にインターコネクタ用材料膜を形成するステップを含んでいる。前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記インターコネクタ用材料膜を焼結して、前記基体管(11)上にインターコネクタ(23)を形成するステップを含み、前記基体管(11)上に焼結されたインターコネクタ(23)の相対密度は、92～98%である。前記インターコネクタ用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である。前記インターコネクタ(23)の材料は、第3粒子(CC)と第4粒子(DD)とを含み、前記第3粒子(CC)の含有率は、10～50vol%である。前記第3粒子の粒子径(r_3)と、前記第4粒子の粒子径(r_4)との比は、 $4 \leq (r_3/r_4) \leq 30$ である。

【0020】本発明の燃料電池の製造方法(10a)は、基体管(11)を形成するステップ(S1)と、前記基体管(11)上に燃料極(20)、電解質膜(21)、空気極(22)を形成するステップ(S3、S4、S5)とを具備している。前記電解質膜(21)の材料は、第1粒子(AA)と第2粒子(BB)とを含み、前記第1粒子(AA)の粒子径(r_1)と、前記第2粒子(BB)の粒子径(r_2)との比は、 $4 \leq (r_1/r_2) \leq 30$ である。前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記基体管(11)上に燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜を形成するステップと、前記形成された燃料極用材料膜、電解質膜用材

料膜、空気極用材料膜を焼結して、前記基体管(11)上に前記燃料極(20)、前記電解質膜(21)、前記空気極(22)を形成するステップを含み、前記形成された電解質膜(21)の相対密度は、92～98%である。前記電解質膜用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である。

【0021】前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記基体管(11)上にインターコネクタ用材料膜を形成するステップを含んでいる。前記インターコネクタ(23)の材料は、第3粒子(CC)と第4粒子(DD)とを含み、前記第3粒子(CC)の粒子径(r_3)と、前記第4粒子(DD)の粒子径(r_4)との比は、 $4 \leq (r_3/r_4) \leq 30$ である。前記(S3、S4、S5)形成するステップは、前記基体管(11)上に形成されたインターコネクタ用材料膜を焼結して、インターコネクタ(23)を形成するステップを含み、前記形成されたインターコネクタ(23)の相対密度は、92～98%である。前記インターコネクタ用材料膜の焼結による収縮率は、8～17%である。

【0022】本発明の燃料電池(10)は、円筒横縞型の固体電解質型燃料電池、円筒縦縞型の固体電解質型燃料電池を含んでおり、これらの燃料電池(10)は、上記の製造方法を用いて製造される。

【0023】

【発明の実施の形態】(実施の形態1)図1に、円筒横縞型SOFCの構成を示す。また、図2に、円筒縦縞型SOFCの構成を示す。これらの円筒型SOFCは各々、基体管11と、基体管11上に形成された、燃料極20、電解質膜21、空気極22、インターコネクタ23の各素子を有する複数の燃料電池部19とから構成されている。円筒横縞型SOFCと円筒縦縞型SOFCとでは、基体管11上における各素子の形成順が異なる。円筒横縞型SOFCは、基体管11上から燃料極20、電解質膜21、空気極22の順に形成されており、インターコネクタ23は、異なる燃料電池部19に含まれる燃料極20、電解質膜21、空気極22を相互に接続するように構成されている。円筒縦縞型SOFCは、基体管11表面上から空気極22、電解質膜21、燃料極20の順に形成されており、インターコネクタ23は、異なる燃料電池部19に含まれる空気極22、電解質膜21、燃料極20を相互に接続するように構成されている。電解質膜21、インターコネクタ23の各々に対する材料は、後述の(a)～(c)の条件(少なくともいずれか1～2個)を満たしていることが望ましい。

【0024】燃料電池10(円筒型SOFC)の製造にあたって、電解質膜21の材料として、粒径の相対的に小さい粒子(微粒BB)に、粒径の相対的に大きい粒子(粗粒AA)を適量加えたものを用いることにより、微粒BBのみを用いたときと比較して、焼結の際の収縮率を抑制することが可能である。収縮率を抑制することに

より、燃料極20及び空気極22におけるガスの拡散抵抗の増大を抑制することが可能となる。但し、収縮率が非常に低いと、電解質膜21からのガス透過によって燃料利用率が低下する。

【0025】そこで、収縮率を適切な範囲に収めるため

$$(\text{電解質膜21の密度} / 4^{\circ}\text{Cの純水の密度}) \times 100 \quad (1)$$

【0026】(1)式を用いて算出された相対密度は、焼結による、電解質膜21の緻密化の程度を表している。相対密度が適切な範囲を超える場合には、燃料極20及び空気極22におけるガスの拡散抵抗が大きくなり、燃料利用率が低下する。一方、相対密度が適切な範囲を下回る場合には、電解質膜21からのガス透過によって燃料利用率が低下する。従って、燃料利用率の低下を防ぐためには、電解質膜21の相対密度が適切な範囲に収まるように、材料を調製すればよい。この観点から、電解質膜21の材料を複数種類調製し、それらの材料の各々を用いて実験を行った。その結果を図3に示す。

【0027】図3においては、試験番号3a、微粒粒径3b、粗粒粒径3c、微粒量3d、粗粒量3e、収縮率3f、電解質膜相対密度3g、出力密度3h、最大燃料利用率3iが示されている。微粒粒径3b、粗粒粒径3cは、試験番号3aに対応する各々の材料に用いられた微粒BBもしくは粗粒AAの粒径を示す。微粒量3d、粗粒量3eは、各々、電解質膜21の材料に対する微粒BB、粗粒AAの含有率を示している。

【0028】実験の方法を次に述べる。まず、電解質膜21の材料として、試験番号3aの各々に対応する材料を用いて、燃料電池10（インターコネクタ23を含まない円筒横綱型SOFC）を製造した。次に、その燃料電池10を用いて、水素を燃料として900℃で発電試験を行い、200mA/cm²における出力密度3hと、最大燃料利用率3iを算出した。また、発電試験の後、樹脂埋め研磨した試料を光学顕微鏡で観察し、画像解析することで電解質膜21の密度を求めた。更に、その密度と(1)式とに基づいて電解質膜相対密度3gを算出し、電解質膜21の緻密化の程度を調べた。材料には、電解質膜21として8mol%Y₂O₃完全安定化ZrO₂を用いた。基体管11、燃料極20、空気極22には、20%NiOを含む15mol%CaO完全安定化ZrO₂、60%NiO及び40%YSZ、La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃の各々を用いた。

【0029】試験番号3a=1～5については、微粒粒径3b（0.5μm）、粗粒粒径3c（8μm）の各々を統一し、微粒量3d（100～40%）を変化させて調製した材料に対応する。微粒量3dが100%のとき（試験番号3a=1）は、最大燃料利用率3iは75%となっており、試験番号3a=2～4と比較して、低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度3gは99%、収縮率3fは20%となっており、電解質膜2

に、まず、電解質膜21の各々に対する相対密度を考える。相対密度は、4℃の純水の密度に対する、ある物質の密度の相対的な割合であり、電解質膜21の各々に対して、次の(1)式を用いて算出される。

1からのガス透過の問題は解消されているものと考えられる。しかしながら、燃料極20、空気極22に対しては、緻密化が大きく進行したために、ガス（燃料ガス、酸化剤ガス）の拡散抵抗が大きくなったものと考えられる。

【0030】微粒量3dが40%のとき（試験番号3a=5）は、最大燃料利用率3iは72%となっており、試験番号1a=1～4の各々に対応する材料と比較して、低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度3gは91.2%、収縮率3fは7.5%となっており、電解質膜21の緻密化が進行していないものと考えられ、そのために、電解質膜21からのガス透過が大きく進行して最大燃料利用率3iが低くなったものと考えられる。

【0031】一方、微粒量3dが90～50%のとき（試験番号3a=2～4）は、最大燃料利用率3iはいずれも80%以上の値に収まっている。これらのとき、電解質膜相対密度3g、収縮率3fは、いずれの材料に対しても各々92～98%、8～17%の範囲に収まっている。従って、電解質膜21の緻密化と燃料利用率の向上の観点から、電解質膜21の材料として、配合量を微粒（vol%）：粗粒（vol%）=90：10～50：50に設定することが望ましいと考えられる。また、試験番号3a=2～4の中で比較すると、燃料利用率3iは試験番号3a=3、4のときに特に高く、従って、配合量を微粒（vol%）：粗粒（vol%）=70：30～50：50の付近に設定すれば、更に望ましいものと考えられる。

【0032】試験番号3a=6～9は、粗粒粒径3c（8μm）、微粒量3d（70%）の各々を統一し、微粒粒径3b（0.08～1.5μm）を変化させて調製した材料に対応する。微粒粒径3bが0.08μmのとき（試験番号3a=6）は、最大燃料利用率3iは70%となっており、試験番号3a=7～9と比較して低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度3gは99%、収縮率3fは25%となっており、電解質膜21からのガス透過は殆ど進行していないものと考えられる。しかしながら、燃料極20、空気極22に対しては、緻密化が大きく進行したために、ガスの拡散抵抗が非常に大きくなったものと考えられる。

【0033】微粒粒径3bが1.5μmのとき（試験番号3a=9）は、最大燃料利用率3iは70%となっており、試験番号3a=6～8のときと比較して低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度3gは99

％、収縮率 3 f は 25％となっており、電解質膜 21 からのガス透過は殆ど進行していないものと考えられる。しかしながら、燃料極 20、空気極 22 に対しては、緻密化が大きく進行したために、ガスの拡散抵抗が大きくなったものと考えられる。

【0034】一方、微粒量 3 d が 0.1 μm 、1 μm のとき（試験番号 3 a = 7、8）は、電解質膜相対密度 3 g は各々、98％、92.2％となっており、これらのときは、最大燃料利用率 3 i がいずれも 80％以上の値（83％、85％）に収まっている。従って、電解質膜 21 の緻密化と燃料利用率の向上の観点から、電解質膜 21 に用いる材料として、微粒 BB の粒径（r）を 0.1 $\mu\text{m} \leq r \leq 1 \mu\text{m}$ に設定することが望ましいと考えられる。また、試験番号 3 a = 7、8 で比較すると、燃料利用率 3 i は試験番号 3 a = 8 のときに相対的に高く、従って、微粒 BB の粒径（r）を 1 μm 付近に設定すれば、更に望ましいものと考えられる。

【0035】試験番号 3 a = 10～13 は、微粒粒径 3 b（0.5 μm ）、微粒量 3 d（70％）の各々を統一し、粗粒粒径 3 c（1.5～20 μm ）を変化させて調製した材料に対応する。粗粒粒径 3 c が 1.5 μm のとき（試験番号 3 a = 10）は、最大燃料利用率 3 i は 70％となっており、試験番号 3 a = 11～13 と比較して低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度 3 g は 99％、収縮率 3 f は 25％となっており、電解質膜 21 からのガス透過は殆ど進行していないものと考えられる。しかしながら、燃料極 20、空気極 22 に対しては、緻密化が大きく進行したために、ガスの拡散抵抗が大きくなったものと考えられる。

【0036】粗粒粒径 3 c が 20 μm のとき（試験番号 3 a = 13）は、最大燃料利用率 3 i は 70％となっており、試験番号 3 a = 10～12 のときと比較して低い値に留まっている。このとき、電解質膜相対密度 3 g は 87.3％、収縮率 3 f は 6.4％であり、電解質膜 21 の緻密化が進行していないものと考えられ、そのために、電解質膜 21 からのガス透過が大きく進行して最大燃料利用率 3 i が低くなったものと考えられる。

【0037】一方、粗粒粒径 3 c が 2 μm 、15 μm のとき（試験番号 3 a = 11、12）は、最大燃料利用率 3 i がいずれも 80％以上の値（81％、83％）に収まっている。従って、電解質膜 21 の緻密化と燃料利用率の向上の観点から、電解質膜 21 に用いる材料として、粒径比（粗粒粒径 3 c / 微粒粒径 3 b） r_r を、 $r_r = 4$ （試験番号 3 a = 11）～30（試験番号 3 a = 12）に設定することが望ましいと考えられる。また、試験番号 3 a = 11、12 で比較すると、燃料利用率 3 i は試験番号 3 a = 12 のときに相対的に高く、従って、粒径比 r_r を 30 の付近に設定すれば、更に望ましいものと考えられる。

【0038】図 3 に示した実験結果より、電解質膜 21

の材料として望ましい条件は、次の（a）～（c）であるものと考えられる。（a）互いに粒子径の異なる粗粒 BB と微粒 AA を含み、粗粒 AA の含有率は、10～50％である。（b）粗粒 BB の粒径（R）と微粒 AA の粒径（r）との比（ R/r ）は、 $4 \leq (R/r) \leq 30$ である。（c）微粒 AA の粒径（r）は、 $0.1 \mu\text{m} \leq r \leq 1 \mu\text{m}$ である。（a）～（c）の条件を満たすとき、従来と比較して最大燃料利用率 3 i は向上し、このとき電解質膜相対密度 3 g は 92～98％となり、収縮率 3 f は 7～18％となる。但し、（a）～（c）の条件については、必ずしも全て満たさなければならないとは限らず、いずれか 1 つもしくは 2 つを満たすときでも、従来と比較して最大燃料利用率 3 i は向上するものと考えられる。

【0039】次に、（a）～（c）の条件が、電解質膜 21 の種類によらず成立するかどうかを調査するため、電解質膜 21 の材料を変化させた燃料電池 10（インターコネクタ 23 を含まない円筒横縞型 SOFC）を用いて実験を行った。この実験の結果を図 4 に示す。

【0040】図 4 には、試験番号 4 a、電解質膜材料 4 b、微粒粒径 4 c、粗粒粒径 4 d、粒径比 4 e、微粒量 4 f、粗粒量 4 g、収縮率 4 h、電解質膜相対密度 4 i、出力密度 4 j、最大燃料利用率 4 k が含まれている。また、（a）～（c）の条件に基づき、図 4 の試験番号 4 a に示す各々の電解質膜 21 に対し、微粒粒径 4 c、微粒量 4 f、粒径比 r_r の各々を 0.1～1 μm 、70％、1.4～22.5 に設定している。試験番号 4 a = 14 には 3 mol％ Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 、15 及び 16 についてはランタンガレート系、17 及び 18 についてはセリア系の電解質膜 21 が各々用いられている。

【0041】このとき、電解質膜材料 4 b に関わらず、いずれも最大燃料利用率 4 k は 80％以上となっている。これらについては、電解質膜相対密度 4 i は、93～96％となっている。従って、電解質膜 21 の緻密化と燃料利用率の向上を達成するには、電解質膜 21 の種類に関わらず、上記の（a）～（c）の条件（少なくともいずれか 1～2 個）に基づいて調製した材料を用いることが望ましいものと考えられる。また、試験番号 4 a = 16、18 のときに最大燃料利用率 4 k は最も高く、従って、 LaO 、 9SrO 、 1GaO 、 9MgO 、 1O_3 、 $(\text{CeO}_2)0.8$ （ $\text{SmO}1.5$ ） 0.2 のいずれかをを用いれば、更に望ましいものと考えられる。

【0042】次に、（a）～（c）の条件が、インターコネクタ 23 に対しても成立するかどうかを調査するため、インターコネクタ 23 の材料を変化させた燃料電池 10（円筒横縞型 SOFC、円筒縦縞型 SOFC）を用いて実験を行った。インターコネクタ 23 の材料は、電解質膜 21 とは異なるものであり、粗粒 CC と微粒 DD が含まれる。

【0043】図5には、試験番号5a、インターコネクタ材料5b、微粒粒径5c、粗粒粒径5d、微粒量5e、粗粒量5f、収縮率5g、インターコネクタ相対密度5h、出力密度5i、最大燃料利用率5j、セル構成5kが含まれている。また、(a)～(c)の条件に基づき、微粒粒径5c、微粒量5e、粒径比 r_r の各々を0.1～1 μ m、70%、5～19に設定している。試験番号5a=19及び20にはランタンクロマイト系、21及び22についてはチタン酸カルシウム系のインターコネクタ23が各々用いられている。

【0044】このとき、インターコネクタ材料5bに関わらず、いずれも最大燃料利用率5kは80%以上となっている。従って、インターコネクタ23の緻密化と燃料利用率の向上とを達成するには、インターコネクタ23の種類に関わらず、上記の(a)～(c)の条件（少なくともいずれか1～2個）に基づいて調製した材料を用いることが望ましいものと考えられる。また、試験番号5a=21のときに最大燃料利用率5jは最も高く、従って、CaO、 gLaO 、 2TiO_3 を用いれば、更に望ましいものと考えられる。

【0045】図3～図5に示した結果から、電解質膜21及びインターコネクタ23の各々の材料は、上記の(a)～(c)の条件（少なくともいずれか1～2個）に基づいて調製し、その調製した材料を用いて燃料電池10（円筒型SOFC）を製造することとする。その燃料電池の製造方法10aの処理に関して、図6及び図7を参照して説明する。

【0046】基体管11用のセラミックスの粉末の原料（ジルコニアの粉末など）に有機系の溶剤（添加剤を含む）を混合して均一なスラリーを形成し、押出し成形によりチューブ状のセラミックス成形体である基体管11を成形する（ステップS1）。基体管11は、燃料電池部19が形成される管であり、セラミックスの多孔質である筒型の円筒管である。

【0047】成形後、基体管11にシールリング14aとシールキャップ14bを取り付ける。また、その基体管11を焼成炉12のセラミックス取付部14に取り付け、ヒーター13を制御しながら1000℃で仮焼する（ステップS2）。

【0048】焼成炉12は、シート状やチューブ状などのセラミックスの成形体を焼成するための電気炉である。焼成炉12には、成形体を加熱昇温するヒーター13が設けられている。ヒーター13には、温度と雰囲気により、様々な発熱体を使用することが可能である。ただし、セラミックスの成形体の焼成は、高温（1000℃以上）の酸化雰囲気で行なわれるので、それに対応する発熱体がいられる。例えば、Fe-Cr-Al系合金発熱体、Pt-Rh合金発熱体等がある。

【0049】セラミックス取付部14は、焼成炉12の上部にあり、セラミックス成形体の一端部を取り付け、

その位置を固定するための治具である。チューブ状のセラミックス成形体の場合には、セラミックス成形体は、そこから吊り下げられた状態で固定され、焼成（もしくは仮焼）される。

【0050】セラミックス取付部14の底面の孔部の内径は、シールリング14aの筒部の外径と同じ大きさである。基体管11は、その孔部に嵌め込まれ、シールリング14aの保持部の部分でセラミックス取付部14に吊られる。また、セラミックス取付部14の側面部の底面と反対の側は、焼成炉12とガスのリークがなく、かつ、基体管11の重量を支えられるように接合している。

【0051】シールキャップ14bは、円柱状の蓋であり、円柱部とその円柱部の外周から基体管11方向へ延びる円筒部とから成る。円筒部の内径は、基体管11の外径とほぼ等しい。基体管11の下端部を閉塞させ、内部を流れる燃料ガスが外部へリークしないようにする。あるいは逆に、外部のガスが、基体管11の内部へリークしないようにする。

【0052】ステップS2の後に、ステップS3及びステップS4の処理が行われる。この処理について、以下に説明する。

【0053】仮焼中（もしくは仮焼後）に、空気極22の原料に有機系の溶剤を混合して均一なスラリー16を形成し、容器15に注入する。仮焼後、基体管11の両端にゴム栓18を各々1個ずつ挿入し、基体管11の非成膜部をビニールテープ17でマスキングする。ビニールテープ17とゴム栓18の装着された基体管11は、空気極22用のスラリー16に浸される（ステップS3）。スラリー16から取り出された基体管11は乾燥され、それによって空気極用材料膜が形成される（ステップS4）。

【0054】ステップS3、ステップS4と同様の処理が電解質膜21、インターコネクタ23、及び燃料極20用のスラリー16を用いて順次行われる。それによって、空気極用材料膜、電解質膜用材料膜、インターコネクタ用材料膜、燃料極用材料膜が基体管11上に形成される。

【0055】ステップS3とステップS4の処理は、縦縞型の円筒型SOFCを製造する場合の例である。横縞型の円筒型SOFCを製造する場合には、燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、インターコネクタ用材料膜、空気極用材料膜の順で成膜が行われる。

【0056】容器15は、ディッピング法等において用いられる、スラリー16を入れるためのものである。スラリー16は、燃料電池部19の各素子の材料となる泥状物質であり、各々の素子に対して異なる材料が用いられる。各素子のうち、電解質膜21とインターコネクタ23の各々の材料に対しては、上述した(a)～(c)の条件（少なくともいずれか1～2個）を基に調製され

る。ビニールテープ 17 は、基体管 11 をスラリ 16 に浸して成膜する際に、基体管 11 の外側表面のうち、膜（燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、インターコネクタ用材料膜、空気極用材料膜）の形成の対象ではない部分をマスキングするための部材である。ゴム栓 18 は、基体管 11 をスラリ 16 に浸して成膜する際に、基体管 11 の内側部分にスラリ 16 が浸入するのを防ぐための部材であり、基体管 11 の両端に各々 1 個ずつ挿入される。

【0057】燃料電池部 19 には、燃料極 20、電解質膜 21、空気極 22、インタコネクタ 23 とが含まれる。あるいは、燃料電池 10 が形成される過程における状態を表している。その状態を、横縞型の円筒型 SOFC を製造する場合を例に挙げて次に説明する。

【0058】その状態は、(A) 燃料極用材料膜のみが形成されている状態、(B) 燃料極用材料膜及び電解質膜用材料膜のみが形成されている状態、(C) 燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、空気極用材料膜が形成されている状態、(D) 燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、インタコネクタ用材料膜が形成されている状態、

(E) 燃料極用材料膜、電解質膜用材料膜、インタコネクタ用材料膜、空気極用材料膜が形成されている状態のいずれかである。

【0059】ステップ S4 の後に、ステップ S5 の処理が行われる。この処理について、次に説明する。

【0060】燃料電池部 19 が (C) もしくは (E) の状態で形成されて生成したセルチューブ 25 を、焼成炉 12 のセラミックス取付部 14 に取り付け、ヒーター 13 を制御しながら 1350℃ で焼結することにより、燃料電池 10 を生成する（ステップ S5）。

【0061】（実施の形態 2）図 8 に、平板型 SOFC（燃料電池 27）の一例を示す。平板型 SOFC には、円筒型 SOFC と同様に、燃料極 20、電解質膜 21、空気極 22、インターコネクタ 23 から構成されている。電解質膜 21、インターコネクタ 23 の各々に対する材料は、実施の形態 1 で述べた (a) ~ (c) の条件（少なくともいずれか 1 ~ 2 個）を満たしている。

【0062】実施の形態 1 でも述べたように、燃料電池 10（円筒型 SOFC）の製造にあたって、電解質膜 21 の材料として、粒径の小さい粒子（微粒 BB）に、粒径の相対的に大きい粒子（粗粒 AA）を適量加えたものを用いることにより、焼結の際の収縮率を抑制することが可能である。また、この原理は、インターコネクタ 23 に対しても成立することが判った。この原理が平板型 SOFC に適用できれば、平板型 SOFC を焼結した際における矯正処理の必要性を少なくすることが可能であるものと考えられる。従って、図 8 に示すような燃料電池 27 に対し、実施の形態 1 で述べた (a) ~ (c) の条件（少なくともいずれか 1 ~ 2 個）を用いて電解質膜 21（もしくはインターコネクタ 23）の調製を行うこ

とにより、収縮率を抑制することを試みた。それに関する実験結果を図 9 に示す。

【0063】図 9 に示す結果は、各々単独で焼結させた電解質膜 21 もしくはインターコネクタ 23 を用いて得られたものである。図 9 においては、試験番号 9a、材料 9b、微粒粒径 9c、粗粒粒径 9d、微粒量 9e、粗粒量 9f、収縮率 9g、相対密度 9h、平均厚み 9i、最大厚み 9j、変形量 9k、変形率 9l が示されている。

【0064】相対密度 9h の算出法は、実施の形態 1 において述べたものと同様である。平均厚み 9i、最大厚み 9j は、焼結して形成された電解質膜 21 もしくはインターコネクタ 23 の各々に対する平均の厚さ、及び最大の厚みを表している。これらの厚みは、電解質膜 21 もしくはインターコネクタ 23 を常盤上に設置し、その常盤上からの高さを測定することによって求めたものである。変形量 9k は、最大厚み 9j と平均厚み 9i との差を表したものであり、変形率 9l は、平均厚み 9i と変形量 9k に基づいて算出されたものである。

【0065】試験番号 9a = 23 ~ 29 は、互いに異なる電解質膜 21 の材料に対応する（但し、試験番号 9a = 23、24 については同一のものを用いている）。材料 9b には、その電解質膜 21 の材料が示されている。試験番号 9a = 23 のときは、微粒量 9e は 100% であるのに対し、その他（試験番号 9a = 24 ~ 29）の場合には、微粒量 9e は 70% に統一されている。試験番号 9a = 23 のときは、収縮率 9g は 22% となっており、その他（試験番号 9a = 24 ~ 29）と比較して燃料電池 27 の収縮が進行していることが示されている。

【0066】試験番号 9a = 23 のときの変形率 9l（217%）と試験番号 9a = 24 ~ 29 のときとを比較すると、試験番号 9a = 24 ~ 29 に対応する材料を用いたときの方が、収縮率 9g が抑制されている。特に、(CeO₂)_{0.8}(Gd₂O₃)_{0.2} を用いたときに、他と比較して収縮率が大きく抑制されており、収縮率 9g の抑制の観点からは、この材料を用いることが最も望ましいものと考えられる。

【0067】試験番号 9a = 30 ~ 33 は、互いに異なるインターコネクタ 23 の材料に対応する（但し、試験番号 9a = 30、31、32 については同一のものを用いている）。材料 9b には、そのインターコネクタ 23 の材料が示されている。試験番号 9a = 30 のときは、微粒量 9e は 100% であるのに対し、その他（試験番号 9a = 31 ~ 33）の場合には、微粒量 9e は 70% に統一されている。試験番号 9a = 30 のときは、収縮率 9g は 21% となっており、その他（試験番号 9a = 31 ~ 33）と比較して燃料電池 27 の収縮が進行していることが示されている。

【0068】試験番号 9a = 30 のときの変形率 9l

(310%)と試験番号9a=31~33のときとを比較すると、試験番号9a=31~33に対応する材料を用いたときの方が、収縮率9gが抑制されている。特に、CaO、 gLaO 、 2TiO_3 を用いたときに、他と比較して収縮率9gが大きく抑制されており、収縮率9gの抑制の観点からは、この材料を用いることが最も望ましいものと考えられる。

【0069】図9の結果より、電解質膜21及びインターコネクタ23の材料は、上記の(a)~(c)の条件(少なくともいずれか1~2個)に基づいて調製し、その調製した材料を用いて燃料電池27(平板型SOFC)を製造することとする。その燃料電池の製造方法10aの処理に関して、図10を参照して説明する。

【0070】空気極22の原料に有機系の溶剤を混合して均一なスラリー16を形成し、ナイフエッジからゆっくりとキャリアフィルム28の上に流し出し、乾燥させる。乾燥後、シート成形体26を生成する。同様に、電解質膜21、燃料極20、インターコネクタ23の材料を用いて同様の処理を行うことにより、空気極用材料膜、電解質膜用材料膜、燃料極用材料膜、インターコネクタ用材料膜の備えられたシート成形体26を生成する。この際、電解質膜21及びインターコネクタ23の材料に関しては、上記の(a)~(c)の条件(少なくともいずれか1~2個)に基づいて調製する(ステップS7)。

【0071】シート成形体26は、燃料極20、電解質膜21、空気極22、インターコネクタ23の各々の原料を基にして生成したスラリー16を乾燥させ、更に乾燥させたスラリー16を100mm×100mmの正方形に切り取ることにより、生成したものである。燃料電池27は、燃料極20、電解質21、空気極22、インターコネクタ23の各素子を有する平板型SOFCである。キャリアフィルム28は、燃料極20、電解質21、空気極22、インターコネクタ23の各々の原料を基にして生成したスラリー16の流出、乾燥、切り取りを行うためのフィルムである。

【0072】ステップS7で生成されたシート成形体26を焼成炉12に入れて1350℃で焼結させることにより、燃料電池27を生成する(ステップS8)。

【0073】ステップS7において、電解質膜用材料膜もしくはインターコネクタ用材料膜を基にシート成形体26を生成した後、それらを各々、単独で焼結させる場合もある。その場合には、ステップS8において、電解質21もしくはインターコネクタ23の焼結体が生成される。

【0074】

【発明の効果】本発明の燃料電池の製造方法を用いることにより、円筒型SOFCの焼結による収縮率を適正な範囲内に抑えることができ、その結果、電解質とインターコネクタに対する緻密性を確保することのできる燃料

電池を生成できる。

【0075】本発明の燃料電池の製造方法を用いることにより、円筒型SOFCの焼結による収縮率を適正な範囲内に抑えることができ、その結果、燃料利用率を向上させることのできる燃料電池を生成できる。

【0076】本発明の燃料電池の製造方法を用いることにより、平板型SOFCの焼結による収縮率を最小限に抑えることにより、焼成後の矯正処理の必要性を少なくすることのできる燃料電池を生成できる。

【0077】本発明の燃料電池の製造方法を用いることにより、平板型SOFCの焼結による収縮率を最小限に抑えることにより、燃料利用率及び出力密度を向上させることのできる燃料電池を生成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒横縞型SOFCの構成を示す図である。

【図2】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒縦縞型SOFCの構成を示す図である。

【図3】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒横縞型SOFCを用いて行った実験の結果を示す図である。

【図4】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒横縞型SOFCを用い、かつ種々の電解質膜材料を用いて行った実験の結果を示す図である。

【図5】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒横縞型SOFCもしくは円筒縦縞型SOFCを用い、かつ種々のインターコネクタ材料を用いて行った実験の結果を示す図である。

【図6】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒型SOFCの製造のプロセスを示す図である。

【図7】本発明の燃料電池の製造方法に係る、円筒型SOFCの製造のプロセスを示す図である。

【図8】本発明の燃料電池の製造方法に係る、平板型SOFCの構成の一例を示す図である。

【図9】本発明の燃料電池の製造方法に係る、平板型SOFCを用い、かつ種々の電解質膜材料を用いて行った実験の結果を示す図である。

【図10】本発明の燃料電池の製造方法に係る、平板型SOFCの製造のプロセスを示す図である。

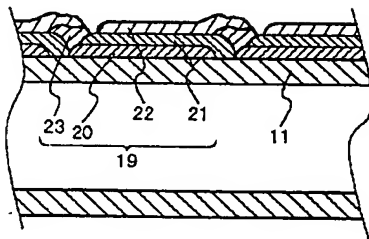
【符号の説明】

- 11：基体管
- 12：焼成炉
- 13：ヒーター
- 14：セラミックス取付部
- 14a：シールリング
- 14b：シールキャップ
- 15：容器
- 16：スラリー
- 17：ビニールテープ
- 18：ゴム栓
- 19：燃料電池部

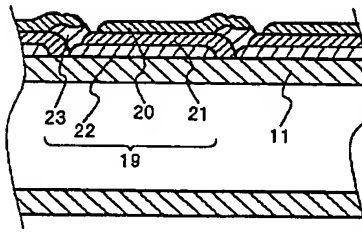
20 : 燃料極
 21 : 電解質膜
 22 : 空気極
 23 : インターコネクタ
 3a : 試験番号
 3b : 微粒粒径
 3c : 粗粒粒径
 3d : 微粒量
 3e : 粗粒量
 3f : 収縮率
 3g : 電解質膜相対密度
 3h : 出力密度
 3i : 最大燃料利用率
 3l : 粒径比
 4a : 試験番号
 4b : 電解質膜材料
 4c : 微粒粒径
 4d : 粗粒粒径
 4e : 微粒量
 4f : 粗粒量
 4g : 収縮率
 4h : 電解質膜相対密度
 4i : 出力密度
 4j : 最大燃料利用率
 4k : 粒径比
 5a : 試験番号

5b : インターコネクタ材料
 5c : 微粒粒径
 5d : 粗粒粒径
 5e : 微粒量
 5f : 粗粒量
 5g : 収縮率
 5h : 電解質膜相対密度
 5i : 出力密度
 5j : 最大燃料利用率
 5k : セル構成
 5l : 粒径比
 26 : セラミックス成形体
 27 : 燃料電池
 28 : キャリアフィルム
 9a : 試験番号
 9b : 材料
 9c : 微粒粒径
 9d : 粗粒粒径
 9e : 微粒量
 9f : 粗粒量
 9g : 収縮率
 9h : 相対密度
 9i : 平均厚み
 9j : 最大厚み
 9k : 変形量
 9l : 変形率

【図1】



【図2】



【図3】

試験番号	微粒粒径 μm	粗粒粒径 μm	微粒量 vol%	粗粒量 vol%	収縮率 (%)	電解質相対密度 (%)	出力密度 (W/cm^2)	最大燃料利用率 (%)
1	0.5	8	100	0	20	99	0.14	75
2	0.5	8	90	10	16.2	97	0.15	82
3	0.5	8	70	30	13.2	94	0.16	83
4	0.5	8	50	50	8.5	92.5	0.16	85
5	0.5	8	40	60	7.5	91.2	0.16	72
6	0.08	8	70	30	25	99	0.13	70
7	0.1	8	70	30	16.5	98	0.15	83
8	1	8	70	30	8.3	92.2	0.16	85
9	1.5	8	70	30	7.2	89.1	0.15	70
10	0.5	1.5	70	30	24	99	0.13	72
11	0.5	2	70	30	16.3	95	0.15	81
12	0.5	15	70	30	8.8	92.7	0.16	83
13	0.5	20	70	30	6.4	87.3	0.16	70

【図4】

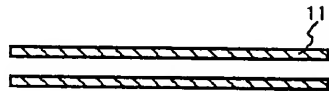
試験 番号	4a 電解質材質	4b 電解質質量	4c 微粒粒径 (μm)	4d 粗粒粒径 (μm)	4e 微粒量 (vol%)	4f 粗粒量 (vol%)	4g 収縮率 (%)	4h 電解質 相対密度(%)	4i 出力密度 (W/cm^2)	4j 最大燃料 利用率(%)
14	3mol%Y ₂ O ₃ 完全 安定化ZrO ₂		0.4	9	70	30	15.3	95	0.15	82
15	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃		0.5	7	70	30	15.8	96	0.19	84
16	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.9} Mg _{0.1} O ₃		0.7	10	70	30	16.5	94	0.18	85
17	(CeO ₂) _{0.8} (SmO _{1.5}) _{0.2}		0.6	9	70	30	14.3	95	0.18	83
18	(CeO ₂) _{0.8} (GdO _{1.5}) _{0.2}		0.5	10	70	30	13.6	93	0.19	85

【図5】

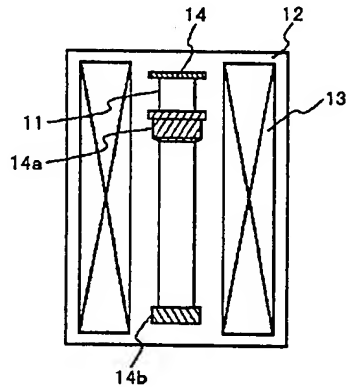
試験 番号	5a インターコネクタ 材質	5b インターコネクタ 材質	5c 微粒粒径 (μm)	5d 粗粒粒径 (μm)	5e 微粒量 (vol%)	5f 粗粒量 (vol%)	5g 収縮率 (%)	5h インターコネクタ 相対密度(%)	5i 出力密度 (W/cm^2)	5j 最大燃料 利用率(%)	5k セル構成
19	La _{0.7} Ga _{0.4} CrO ₃		0.2	1	70	30	13.1	94	0.13	80	円筒横綫型
20	La _{0.7} Sr _{0.4} CrO ₃		0.3	1.5	70	30	12.9	93	0.13	80	円筒横綫型
21	Ca _{0.9} La _{0.1} TiO ₃		0.8	15	70	30	13	95	0.15	84	円筒横綫型
22	La _{0.7} Ga _{0.4} CrO ₃		0.2	1	70	30	12.5	92	0.13	80	円筒縦綫型

【図6】

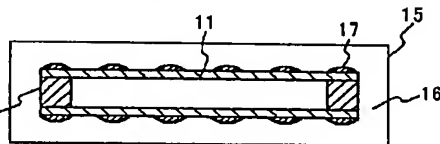
(e 1)
基体管11の成形



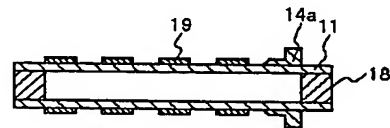
(e 2)
基体管11の仮焼



(e 3)
基体管11の浸漬

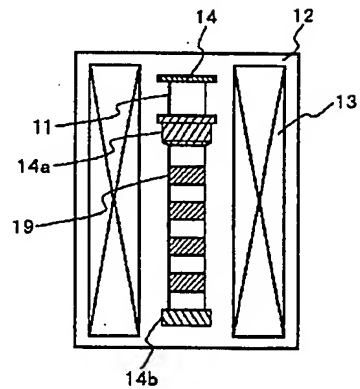


(e 4)
基体管11の乾燥



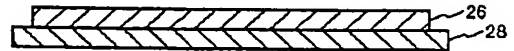
【図7】

(e 5)
セリウム25の焼成

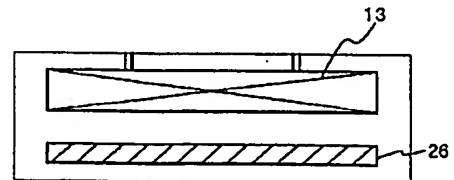


【図10】

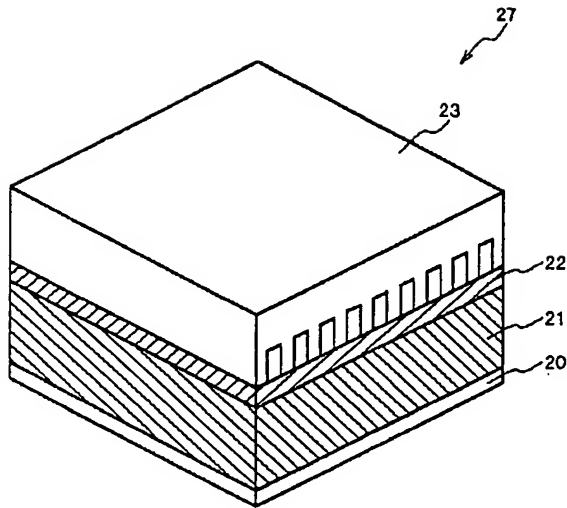
(e 7)



(e 8)



【図8】



【図9】

試験 番号	材料	9a 微粒径 (μm)	9b 粗粒径 (μm)	9c 微粒量 (vol%)	9d 粗粒量 (vol%)	9e 収縮率 (%)	9f 相対密度 (%)	9g 平均厚み (μm)	9h 最大厚み(μm)	9i 変形量 (μm)	9j 変形率 (%)
23	8mol%Y ₂ O ₃ 完全 安定化ZrO ₂	0.5	8	100	0	22	99	480	1520	1040	217
24	8mol%Y ₂ O ₃ 完全 安定化ZrO ₂	0.5	8	70	30	16.1	97	520	1080	560	108
25	8mol%Y ₂ O ₃ 部分 安定化ZrO ₂	0.4	9	70	30	15.8	98	560	980	420	75
26	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} MgO ₂ O ₃	0.5	7	70	30	15.3	95	540	860	320	59
27	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.9} MgO ₁ O ₃	0.7	10	70	30	16.2	97	450	1120	670	149
28	(CeO ₂) _{0.8} (SmO _{1.5}) _{0.2}	0.6	9	70	30	13.9	96	480	950	470	98
29	(CeO ₂) _{0.8} (GdO _{1.5}) _{0.2}	0.5	10	70	30	13.4	94	520	730	210	40
30	La _{0.7} Ca _{0.4} CrO ₃	0.2	8	100	0	21	98	490	2010	1520	310
31	La _{0.7} Ca _{0.4} CrO ₃	0.2	8	70	30	16.5	98	500	880	380	76
32	La _{0.7} Sr _{0.4} CrO ₃	0.3	1.5	70	30	15.9	98	470	750	280	60
33	Ca _{0.9} La _{0.2} TiO ₃	0.8	15	70	30	16.3	97	510	810	300	59

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01M 8/12

識別記号

F I

H01M 8/12

ターム(参考)

(72) 発明者 久留 長生

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 川口 豊

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
業株式会社長崎造船所内

(72) 発明者 北條 透

長崎県長崎市深堀町5丁目717番地1 長
菱エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA04 AA08 AA12 AA16

AA19 AA23 BA03 CA08 GA03

5H026 AA06 BB01 CV02 HH05